

# **POLYPROPYLENE RESIN FOR CALENDERING**

Patent Number: JP10306119  
 Publication date: 1998-11-17  
 Inventor(s): HIRAKAWA MANABU  
 Applicant(s): SUMITOMO CHEM CO LTD  
 Requested Patent: ☐ JP10306119  
 Application Number: JP19970117786 19970508  
 Priority Number(s):  
 IPC Classification: C08F10/06; B29C43/24  
 EC Classification:  
 Equivalents:

## **Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a polypropylene resin excellent in the ability to be calendered and can give a molding having an excellent surface quality.  
**SOLUTION:** This resin satisfies the following relationships:  $0.875 \times X + 6.75 \geq Y$ ,  $1.4 \leq Z$ , and  $1.9 \geq S$  [wherein X (deg.C) is the calendering temperature (provided that  $200 \geq X \geq 150$ ), Y (deg.C) is the melting temperature (Tm) of the polypropylene resin as determined by differential scanning calorimetry (DSC), Z (gram force) is the melt tension of the polypropylene resin as measured at the calendering temperature X (deg.C), and S is the swell ratio of the polypropylene resin as determined at the calendering temperature X (deg.C) with a capillograph (L/D=5, 122 sec<-1> ].

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-306119

(43)公開日 平成10年(1998)11月17日

(51)Int.Cl. <sup>a</sup> C 0 8 F 10/06 B 2 9 C 43/24 // B 2 9 K 23:00 B 2 9 L 7:00	識別記号	F I C 0 8 F 10/06 B 2 9 C 43/24
審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)		
(21)出願番号  (22)出願日	特願平9-117786  平成9年(1997)5月8日	(71)出願人 000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 (72)発明者 平川 学 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内 (74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 カレンダー成型用ポリプロピレン系樹脂

(57)【要約】

【課題】カレンダー成型性に優れ、面品質に優れた成型品を与える、カレンダー成型用ポリプロピレン系樹脂を提供すること。

【解決手段】カレンダー成型温度をX (℃) (ただし  $20.0 \geq X \geq 15.0$ )

示差走査熱量分析 (DSC) で測定したポリプロピレン系樹脂の融解温度 (Tm) をY (℃)

カレンダー成型温度X (℃) で測定した時のポリプロピレン系樹脂の溶融張力をZ (g重)

カレンダー成型温度X (℃) で測定した時のキャピログラフ ( $L/D=5, 122 \text{ sec}^{-1}$ ) によるポリプロピレン系樹脂のスウェル比をSとした時、式  $0.875 \times X + 6.75 \geq Y$  を満たし、さらに  $1.4 \leq Z$  かつ  $1.9 \geq S$  を満たすカレンダー成型用ポリプロピレン系樹脂。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】カレンダー成型温度をX (°C) (ただし  $200 \geq X \geq 150$ )

示差走査熱量分析 (DSC) で測定したポリプロピレン系樹脂の融解温度 (Tm) をY (°C)

カレンダー成型温度X (°C) で測定した時のポリプロピレン系樹脂の溶融張力をZ (g重)

カレンダー成型温度X (°C) で測定した時のキャピログラフ ( $L/D=5, 1.22 \text{ sec}^{-1}$ ) によるポリプロピレン系樹脂のスウェル比をSとした時、式  $0.875 \times X + 6.75 \geq Y$  を満たし、さらに  $1.4 \leq Z$  かつ  $1.9 \geq S$  を満たすカレンダー成型用ポリプロピレン系樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カレンダー成型用ポリプロピレン系樹脂に関する。更に詳しくは特定のカレンダー成型温度において特定のポリプロピレン系樹脂を用いることで面品質および成型性に優れたポリプロピレン系樹脂に関するものである。

【0002】

【従来の技術】塩化ビニル樹脂はレザー、シート、フィルム等に広く用いられているが、近年可塑性の毒性問題や廃棄物焼却時の有毒ガス発生の問題から他の樹脂への材料転換が望まれている。ポリプロピレン系樹脂はかかる欠点を有しないという利点を持っているが、そのままでカレンダー成型が不可能であり、代替品として使用することは困難であると考えられていた。このため従来はカレンダー成型性を改良するためにポリプロピレン系樹脂に添加剤及び可塑性、第三成分等を添加して成型性を改良することが提案されていた。例えば、特開昭59-1418号公報ではエチレン-酢酸ビニル共重合体を添加、特開昭46-82324号公報では非イオン界面活性剤を添加、特開昭47-28081号公報では金属の炭酸塩等を添加、特開昭53-27640ではセッケン及び無機材料等を添加、特開平8-239548では塩素化ゴム等を添加、特開昭53-119946号公報ではエチレン-プロピレンランダム共重合体とプロピレン単重合体の混合物にすることが提案されている。また、特開平9-40823号公報では特定の添加剤を添加しなければ加工ができず、しかもプロピレンホモ重合体のみしか加工ができなかった。特開昭56-164825号公報では成型条件をコントロールすることによるポリプロピレン系樹脂のカレンダー成型性が提案されているが、樹脂についてはメルトインデックス (MI) しか考慮されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、カレンダー成型性に優れ、面品質に優れた成型品を与える、カレンダー成型用ポリプロピレン系樹脂を提供すること

である。

【0004】

【課題を解決するための手段】かかる状況においてカレンダー成型条件とポリプロピレン系樹脂が成型性にどのような影響を及ぼすか鋭意検討を重ねた結果、驚くべきことにカレンダー成型温度から決められる特定の溶融特性を持つポリプロピレン系樹脂が、カレンダー成型性が良好であり上記目的を満たすことを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は、

カレンダー成型温度をX (°C) (ただし  $200 \geq X \geq 150$ )

示差走査熱量分析 (DSC) で測定したポリプロピレン系樹脂の融解温度 (Tm) をY (°C)

カレンダー成型温度X (°C) で測定した時のポリプロピレン系樹脂の溶融張力をZ (g重)

カレンダー成型温度X (°C) で測定した時のキャピログラフ ( $L/D=5, 1.22 \text{ sec}^{-1}$ ) によるポリプロピレン系樹脂のスウェル比をSとした時、式  $0.875 \times X + 6.75 \geq Y$  を満たし、さらに  $1.4 \leq Z$  かつ  $1.9 \geq S$  を満たすカレンダー成型用ポリプロピレン系樹脂に関する。以下、本発明について詳細に説明する。

【0005】本発明においてポリプロピレン系樹脂とは、プロピレンを主体とする重合体をいう。この中でも特に好適に使用されるプロピレンを主体とする重合体として、プロピレンホモポリマー、エチレン-プロピレンブロックポリマー、エチレン-プロピレンランダムコポリマー、ブテン-プロピレンランダムコポリマー、エチレン-プロピレン-ブテンランダムコポリマー、第一工程でエチレン-プロピレン共重合体を重合し、ついで第二工程で第二工程とは異なるエチレン含量のエチレン-プロピレン共重合体を重合して得られるエチレン-プロピレンブロックコポリマー (以後、軟質ポリプロピレンという) が挙げられる。

【0006】本発明のポリプロピレン系樹脂は公知のチーグラナック触媒およびメタロセン触媒で重合することができ、重合方法として公知のスラリー重合法および気相重合法等によって製造が可能である。

【0007】本発明のポリプロピレン系樹脂は、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、熱ロールなどの混練機を用いてペレットを製造することができる。各成分の割合は同時に行なってもよく、また分割して行なってもよい。

【0008】さらに、これらの混練機においてこれらの基本成分以外に、必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、顔料、帯電防止剤、銅害防止剤、難燃剤、中和剤、発泡剤、可塑性、造粒剤、気泡防止剤、架橋剤等の添加剤を適宜配合することができる。

【0009】本発明でいうカレンダー成型とは公知のカレンダー成型機を用いたカレンダー成型をいう。この中

(3)

でも特に好適に使用されるものとして逆し形 4 本ロールカレンダーおよび水平形 2 本ロールカレンダーがあげられる。

【0010】本発明でカレンダー成型温度とはカレンダーロール面を実際に測定した温度をいう。またカレンダーロールに温度差をつける場合、高温側のロール面の実際に測定した温度をいう。カレンダーロール面の温度測定方法としては、例えば、接触型または非接触型の表面温度計による測定等があげられる。本発明においてカレンダー成型温度は、通常 150℃～200℃が採用される。

【0011】本発明においてカレンダー成型温度を X (℃) (ただし  $200 \geq X \geq 150$ )、DSC で測定した融解温度 (Tm) を Y (℃) とした時、 $0.875 \times X + 6.75 \geq Y$  を満たすことが必要である。上式を満たさない場合、ポリプロピレン系樹脂が融解しにくくなりシート肌が悪化する。

【0012】本発明でカレンダー成型温度 X (℃) で測定した時の溶融強力を Z (g 重) とすると、Z は 1.4 以上であり、好ましくは 1.7 以上、さらに好ましくは 2.5 以上である。1.4 未満では樹脂がロールにべたつき、好ましいシート形状が得られない。

【0013】本発明でカレンダー成型温度 X (℃) で測定した時のキャビログラフ ( $L/D=5$ ,  $122 \text{ sec}^{-1}$ ) によるスウェル比を S とした時、S は 1.9 以下であり、好ましくは 1.8 以下である。1.9 を越えるとバンク状態が悪化し、シート肌が悪化する。本発明において、特定の融解温度 Y、溶融強力 Z、スウェル比 S を有するポリプロピレン系樹脂は、公知の方法でその製造条件を制御して製造することができる。

【0014】本発明でポリプロピレン系樹脂の結晶化速度は成型性に影響を及ぼさないが、透明性が要求されるシートには結晶化速度を調節することが好ましい。120℃に設定した時の等温結晶化測定で好ましくは 180 秒以下さらに好ましくは 160 秒以下である。結晶化速度は公知の造核剤を添加することで調節することができる。カレンダー成型して得られたポリプロピレン系樹脂フィルム又はシートは建材用、車両用、食品容器等に用いられるが、特に建材用表装材又は家具の外装材に好適に用いられる。

【0015】

【実施例】以下実施例により本発明を説明するが、これらは単なる例示であり、本発明は要旨を逸脱しない限りこれら実施例に限定されるものではない。次に実施例における物性値の測定法を以下に示す。

(1) メルトフローレート

JIS-K-6758 に規定された方法による。測定温

度は 230℃であり荷重は 2.16 kg で測定した。

(2) 示差走査熱量分析 (DSC)

JIS-K-7121 に規定された方法による。加熱速度は 5℃/分で行い、融解温度を求めた。

(3) スウェル比

東洋精機社製キャピラリーレオメーター CAPIROGRAPH 1B を用いた。カレンダー成型温度で  $L/D=5$  のオリフィスを用い、剪断速度  $122 \text{ sec}^{-1}$  のときのレーザーによるストランドのスウェル比を測定した。

(4) 溶融強力

東洋精機社製のメルトテンションテスターを用いた。カレンダー成型温度で押出速度 0.32 g/分、引出速度 100 rpm で行った。

(5) カレンダー成型性評価

カレンダー成形機は 6 インチ水平形 2 本ロールカレンダーを用いた。引取速度は 10 m/分で行った。カレンダー成形性は目視によるシート肌の優良、良、不良の評価を行った。

【0016】またポリプロピレン系樹脂は次のような条件で製造した。ポリプロピレン系樹脂及び酸化防止剤等の添加剤をベンジレミキサーおよびタンブラーで均一に予備混合した後、一軸撚練押出機にて押出量 10 kg/h、スクリュー回転数 50 rpm で行った。

【0017】実施例 1～8

カレンダー成型温度を X (℃)、示差走査熱量分析 (DSC) で測定した融解温度 (Tm) を Y (℃)、カレンダー成型温度で測定した時の溶融強力を Z (g 重)、カレンダー成型温度で測定した時のキャビログラフ測定 ( $L/D=5$ ,  $122 \text{ sec}^{-1}$ ) によるスウェル比を S とした時、 $0.875 \times X + 6.75 \geq Y$  を満たし、さらに  $1.4 \leq Z$  かつ  $1.9 \geq S$  を満たす条件のポリプロピレン系樹脂で成形を行った。結果を第 1 表に示す。

【0018】比較例 1～8

カレンダー成型温度を X (℃)、ポリプロピレン系樹脂の示差走査熱量分析 (DSC) で測定した融解温度 (Tm) を Y (℃)、カレンダー成型温度で測定した時の溶融強力を Z (g 重)、カレンダー成型温度で測定した時のキャビログラフ測定 ( $L/D=5$ ,  $122 \text{ sec}^{-1}$ ) によるポリプロピレン系樹脂のスウェル比を S とした時、 $0.875 \times X + 6.75 \geq Y$ 、さらに  $1.4 \leq Z$  かつ  $1.9 \geq S$  のうち、少なくとも 1 つを満たさない条件に成型条件を設定して成型を行った。結果を第 1 表に示す。

【0019】

【表 1】

(4)

	PPの種類	MI 230℃	カレンダー — 成型温度 X (℃)	融解温度 (Tm) Y (℃)	カレンダー成型 温度で測定した 時の溶融強度 (g重)	カレンダー成型 温度で測定した 時のキャピログ ラフによるスウ ェル比 S	カレン ダ— 成型性
実施例 1	HPP	2.9	180	161	1.7	1.58	良
実施例 2	REPP	1.8	180	145	3.0	1.65	優良
実施例 3	RBPP	4.4	160	111	2.1	1.65	良
実施例 4	BPP	3.3	190	167	1.7	1.80	良
実施例 5	TPP	2.7	170	144	2.5	1.77	優良
実施例 6	NPP	2.3	160	143	3.0	1.64	優良
比較例 1	HPP	2.4	190	157	3.1	2.08	不良
比較例 2	RBPP	4.4	180	111	1.2	1.20	不良
比較例 3	BPP	3.3	170	167	融解せず測定不可	融解せず測定不可	不良
比較例 4	TPP	2.7	190	144	1.2	1.30	不良

HPP; プロピレンホモポリマー

REPP; エチレン-プロピレンランダムコポリマー

RBPP; エチレン-ブテンランダムコポリマー

BPP; エチレン-プロピレンブロックコポリマー

TPP; エチレン-プロピレン-ブテンターポリマー

NPP; 軟質ポリプロピレン

【0020】

【発明の効果】本発明のカレンダー成型用ポリプロピレン系樹脂は、カレンダー成型性に優れ、面品質に優れた成型品を与える。